

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-289843

(43)Date of publication of application : 21.11.1989

(51)Int.Cl.

C08L 7/00

C08K 3/04

C08K 7/06

C08K 7/06

C08L 21/00

(21)Application number : 63-118861

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1988

(72)Inventor : IWAKIRI MASAMITSU
SUGIMORI KIMIHIDE

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition for tire, having high elasticity and excellent crack propagation resistance and heat dissipating property by mixing a natural rubber and/or a synthetic rubber with a surface-modified gas phase growth carbon fiber and carbon black.

CONSTITUTION: This rubber composition is formed by mixing 100pts.wt. natural and/or synthetic rubber with 1-50pts.wt. surface-modified gas-phase growth carbon fiber and 0.1-15pts.wt. per pt.wt. said carbon fiber, carbon black. Said carbon fiber means one obtained by surface-modifying a gas-phase growth carbon fiber of a very fine diameter obtained by feeding a mixture of a carbon fiber with a specified organometallic compound optionally together with a carrier gas to a heating zone to pyrolyze the hydrocarbon and to perform its catalytic reaction. The amount of the carbon fiber added is desirably 2-30pts.wt. When this amount is too small, it cannot bring about any sufficient reinforcing effect. When it is too large, the mixing itself is difficult.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-289843

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月21日

C 08 L 7/00
C 08 K 3/04
7/06

CAM
KDW

A-6770-4 J

C 08 L 21/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 タイヤ用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭63-118861

⑰ 出 願 昭63(1988)5月16日

⑱ 発 明 者 岩 切 正 充 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 杉 森 公 英 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

タイヤ用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 天然ゴムおよび/または合成ゴム100重量部に対して、1～50重量部の表面改質気相成長炭素繊維、および重量比で前記表面改質気相成長炭素繊維の0.1～1.3倍のカーボンブラックを配合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、タイヤ用ゴム組成物に関し、特に機械的強度が向上したタイヤ用ゴム組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、タイヤ用ゴム組成物の補強用配合剤としてカーボンブラックが使用されてきたが、タイヤ用ゴム組成物、特に低燃費タイヤ用ゴム組成物に対して高度な性能が要求されるようになり、カ

ーボンブラックによる補強だけでは充分に対応しきれなくなってきた。そこで、マイクロ有機短繊維により補強したゴム組成物(特開昭57-10632号公報)、チタン酸アルカリ金属単結晶短繊維により補強したゴム組成物(特開昭57-2348号公報)等、極細な短繊維を用いることにより、補強するとともに応力の集中を緩和させたタイヤ用ゴム組成物が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来技術におけるマイクロ有機短繊維を用いた場合、ゴム組成物の強度、反発弾性、耐亀裂成長性等の補強には前記マイクロ有機短繊維自身の物性に由来する限界があった。また、例えば前記マイクロ有機短繊維で補強されたタイヤ用ゴム組成物を低燃費用のタイヤとして用いた場合、通常の使用条件下で自動車を走行させたときのタイヤの発熱温度である30～120℃の間に、前記マイクロ有機短繊維のアモルファス部分のガラス転移温度が存在すると、ヒステリシス・ロスを軽減できないという問題があり、低燃費タイヤ用

ゴム組成物としては不充分であった。

一方、チタン酸アルカリ金属単結晶短繊維を用いた場合は、繊維自身の物性が高いので、ゴム組成物も高物性が期待されるが、前記チタン酸アルカリ金属単結晶短繊維は、その表面をシランカップリング剤またはチタネートカップリング剤で処理してもゴムとの親和力が弱く、例えば自動車のタイヤとして用いた場合、走行時に発生する熱を効果的に放熱することができず、十分な補強効果が得られなかった。

本発明の目的は、上記従来技術の課題を解決し、高弾性でかつ耐亀裂成長性および放熱性に優れた、反発弾性の高いタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、短繊維補強ゴムの利点を生かすとともに、耐熱性、高放熱材料として知られる表面改質気相成長法炭素繊維のゴム組成物に対する補強性について鋭意研究した結果、ゴム組成物への配合剤として、表面改質気相成長法炭素繊維と

カーボンブラックを併用することにより、特定の併用範囲内で相乗的に耐亀裂成長性が著しく改善される上、カーボンブラックのみを配合した場合に較べて、反発弾性が著しく高くなることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、天然ゴムおよび/または合成ゴム100重量部に対して、1~50重量部の表面改質気相成長法炭素繊維、および重量比で前記表面改質気相成長法炭素繊維の0.1~1.3倍のカーボンブラックを配合したことを特徴とするものである。

本発明に用いるゴムとは高弾性の高分子材料であり、具体的には天然ゴムまたは/および合成ゴムである。合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、ニトリルゴム、クロロプレングム、ブチルゴム、エチレン-プロピレングム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレングム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム等があげられる。

本発明における表面改質気相成長法炭素繊維とは、炭化水素類と特定の有機金属化合物の混合液を、必要に応じてキャリアーガスとともに加熱帯域に導入し、炭化水素類を熱分解し、触媒反応させることにより得られる極めて細径の気相成長法炭素繊維（製造方法は、例えば特開昭58-18061号公報、特開昭61-282427号公報等が参照される）を改質したものである。改質は、前記気相成長法炭素繊維を窒素、酸素および塩化水素の混合ガス雰囲気下で加熱帯域に導入し、該炭素繊維に酸性官能基が $10 \mu\text{eq/g}$ 以上導入されるまで加熱してその繊維表面を酸化処理したものである。このような気相成長法炭素繊維の表面改質方法は、例えば特願昭62-277363号、特願昭62-28079号、特願昭62-28080号、特願昭62-277364号に記載されている。また、表面改質気相成長法炭素繊維としては、前記気相成長法炭素繊維の表面をプラズマ処理等により活性化した後、有機重合性単量体と反応させることにより得られる、表面に有機

質を有するものを用いてもよい。このような表面に有機質を有する表面改質気相成長法炭素繊維の製造方法は、例えば特願昭62-27271号に開示されている。

表面改質気相成長法炭素繊維の平均直径は、好ましくは $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。直径が小さすぎると、短繊維の強度が不十分のために、加工工程において短繊維が破損するので十分な補強効果が得られず、また大きすぎるとマイクロ短繊維による応力の集中を緩和する効果が小さくなる。またアスペクト比は、好ましくは $2 \sim 100000$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30000$ 、最も好ましくは $100 \sim 10000$ である。アスペクト比が小さすぎると、短繊維による補強効果が充分でなく、また大きすぎるとゴム組成物の粘度が高くなりすぎて加工性に悪影響を与える。

表面改質気相成長法炭素繊維の配合量は、ゴム組成物に対して1重量部以上50重量部以下、特

に2重量部以上30重量部以下が好ましい。配合量が少なすぎると、充分な補強効果が期待できず、多すぎると配合自体が困難となる。

本発明においては、表面改質炭素成長法炭素繊維とともにカーボンブラックを配合する。ゴムの弾性率は数〜数十 kg/cm^2 程度であるが、表面改質炭素成長法炭素繊維は、弾性率が $3.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ と極めて大きく耐亀裂成長性に優れており、形態がわずかに大きくなっただけでも繊維末端の剪断応力が著しく大きくなるので、繊維末端にボイドができ易くなり、亀裂が発生したときはこのボイドを伝って進行するようになる。しかし、カーボンブラックを共存させると、繊維末端の応力集中が緩和されるので、前記表面改質炭素成長法炭素繊維が本来有している耐亀裂成長性が充分に発揮されるようになる。

本発明に用いられるカーボンブラックとしては、ヨウ素吸着量（以下、IAという）が40〜140 mg/g で、かつジブチルフタレート吸油量（以下、DBPという）が90〜140 mL/100

gのものが好ましく、このようなカーボンブラックを用いることによりタイヤ用ゴム組成物の破断強度、耐疲労性および分散性が極めて良好になる。カーボンブラックの配合量は、タイヤ用ゴム組成物の加工性や加硫後の物性を考慮すると、重量比で表面改質炭素成長法炭素繊維の0.1〜1.3倍の範囲が適当である。カーボンブラックは、ゴム100重量部に対して150重量部を超えないことが好ましい。このように表面改質炭素成長法炭素繊維とカーボンブラックを併用することにより相乗的効果が発揮され、タイヤ用ゴム組成物の耐亀裂成長性および反発弾性が著しく改善される。カーボンブラックの配合量が前記表面改質炭素成長法炭素繊維の0.1倍未満では応力の集中を緩和することができず、1.3倍を超えるとゴム組成物の加工性が悪くなる。

本発明において、表面改質炭素成長法炭素繊維およびカーボンブラックをゴムに配合する方法としては、加硫剤や充填剤等の他の配合剤を配合するような通常の方法、またはマスターバッチ法が

あげられるが、特に限定されるものではない。

本発明においては、ゴムに対して表面改質炭素成長法炭素繊維およびカーボンブラック以外に加硫剤、促進剤、促進助剤、シリカ、クレー等の充填剤、軟化剤等の配合剤を通常の配合量の範囲内で配合することができる。

(実施例)

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例中、耐亀裂成長性試験および反発弾性試験は以下に示す方法によって行なった。いずれも値が大きいほど物性が良好であることを示す。

耐亀裂成長性試験

タイヤ用ゴム組成物により幅5cm、厚み2mmのシート状サンプル片を作成し、該サンプル片の中央に2mmの亀裂を入れ、50%の歪みを300サイクル/分の振動数で与え、サンプル片が切れるまでの時間を計測し、比較例1の計測値を100としたときの指数で評価した。

反発弾性試験

JISK6301に従って行ない、耐亀裂成長性と同様に比較例1の計測値を100としたときの指数で評価した。

実施例1〜4

天然ゴム100重量部、ヘビーアロマオイル5重量部、ステアリン酸2重量部、フェニル-β-ナフチルアミン1重量部、亜鉛華4重量部、N-オキシジエチレンベンゾチアゾールスルフェンアミド0.5重量部、硫黄1.75重量部からなるゴム組成物に対して、窒素、酸素および塩化水素がそれぞれ97、1、2vol%からなる混合ガス雰囲気下で、500℃で20分間加熱して表面を改質した、酸性官能基が65 $\mu\text{eq/g}$ 、平均繊維径0.1 μm 、平均繊維長20 μm の表面改質炭素成長法炭素繊維を、各々30、20、10および5重量部、およびIAが80 mg/g 、DBPが105 mL/100g のHAFカーボンブラックを各々20、30、40および45重量部配合して各種タイヤ用ゴム組成物を作成し、これらの耐亀裂成長性試験および反発弾性試験を行なった。な

お、上記表面改質気相成長法炭素繊維の表面酸性官能基量は滴定法により求めた。

表面改質気相成長法炭素繊維の平均径および平均長は以下のように測定した。

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i}, \quad \bar{l} = \frac{\sum n_i l_i}{\sum n_i}$$

\bar{r} : 短繊維の平均径

r_i : 短繊維の径

\bar{l} : 短繊維の平均長

l_i : 短繊維の長さ

n_i : r_i の径または l_i の長さを有する短繊維の数

$\sum n_i$: 200

実施例 5 ~ 7

亜鉛華の配合量を 3 重量部、HAFカーボンブラックの配合量を各々 40 重量部、表面改質気相成長法炭素繊維の配合量を各々 5、20 および 40 重量部とした以外は、実施例 1 ~ 4 と同様の条件でタイヤ用ゴム組成物を作成し、同様の試験を行なった。

行なった。

比較例 1

表面改質気相成長法炭素繊維を配合しないで、HAFカーボンブラックの配合量を 50 重量部配合した以外は、実施例 1 ~ 4 と同様の条件でタイヤ用ゴム組成物を作成し、同様の試験を行なった。

比較例 2

表面改質気相成長法炭素繊維の配合量を 50 重量部とし、HAFカーボンブラックの配合をなくした以外は、実施例 1 ~ 4 と同様の条件でタイヤ用ゴム組成物を作成し、同様の試験を行なった。

比較例 3

ヘビーママオイルを配合しないで、HAFカーボンブラックの配合量を 40 重量部とし、表面改質気相成長法炭素繊維の代わりにチタン酸ナトリウム単結晶短繊維を 10 重量部配合させた以外は、実施例 1 ~ 4 と同様の条件でタイヤ用ゴム組成物を作成し、同様の試験を行なった。なお、チタン酸ナトリウム単結晶短繊維としては、その表面をアイソタクチックポリプロピレンでコーティ

ングしたもの、すなわち 80℃のトルエンに 2.6%の濃度となるようにアイソタクチックポリプロピレンを溶解せしめた溶液に浸漬した後、乾燥したものをを用いた。

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 のゴム組成および試験結果を第 1 表に示す。

以下余白

第 1 表

		実 施 例							比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
ゴ ム 組 成	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	HAFカーボンブラック	20	30	40	45	40	40	40	50	0	40
	ヘビーママオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
	表面改質気相成長法炭素繊維	30	20	10	5	5	20	40	0	50	0
	チタン酸ナトリウム単結晶短繊維	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	フェニルβ-ナフチルアミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	4	4	4	4	3	3	3	4	4	4
	N-オキシジエチレンベンゾチアノールスルフェンアミド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
試 験 結 果	カーボンブラック/ゴム* (重量比)	0.67	1.5	4.0	9.0	8.0	2.0	1.0	∞	0	∞
	試験結果	292	3066	4118	2070	1514	2883	3750	100	96	2895
	反発弾性係数	157	149	141	132	127	140	162	100	172	129

* 繊維: 表面改質気相成長法炭素繊維

実施例1～7のタイヤ用ゴム組成物の耐亀裂成長性および反発弾性は、比較例1に較べ共に向上しており、特に耐亀裂成長性は著しく改善された。

(発明の効果)

本発明によれば、タイヤ用ゴム組成物の反発弾性が向上し、耐亀裂成長性が改善されるので、クリーブが大幅に小さくなる。また、本発明によるタイヤ用ゴム組成物は、高歪下、高温度下においても耐亀裂成長性、カット性および反発弾性に優れ、ヒステリシス・ロスが著しく低下するため、特に低燃費用のタイヤのトレッド、サイドオール、ベルトコークスゴム等、広範囲の用途に応用できる。

代理人 弁理士 川 北 武 長